

특1999-022108

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.  
B01J 21/06(11) 공개번호 특1999-022108  
(43) 공개일자 1999년03월25일

(21) 출원번호	특1997-708587	(67) 국제공개번호	W0 97/36677
(22) 출원일자	1997년11월28일	(67) 국제공개일자	1997년10월09일
번역문제출일자	1997년11월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 97/00767		
(86) 국제출원출원일자	1997년03월12일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 국내특허 : 아일랜드 캐나다 미국		
(30) 우선권주장	1996-75543 1996년03월29일 일본(JP)		
(71) 출원인	주식회사 다나가 덴샤 다나가 히시다까 일본 사가쎄 844, 니시마 쓰우라쎄, 아리따마치, 추부헤미, 2351-231 주식회 사 타오 오가따 시로 일본 도쿄 151, 시부야구, 도미가야 1초메, 52-1사가쎄 일본 사가쎄 840, 사가시, 주니미 1-초메, 1-59 오가따 시로 일본 도쿄 151, 시부야구, 도미가야 1-초메, 52-1 3층, 케미엔빌딩 주식회사 타오내 마쯔미 요시미쯔 일본국 사가쎄 844, 니시마쓰우라쎄, 아리따마치, 추부헤미, 2351-231 주식회 사 다나가 덴샤내 미찌노세 히로마치 일본국 사가쎄 849-12, 기시마구, 아리아께마치, 오아재따노우, 1516 서만규		
(72) 발명자			
(74) 대리인			

심사청구 : 없음

## (54) 광촉매체 및 그 제조방법

## 요약

무정형 과산화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 우수한 광촉매 기능을 갖는 광촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 분말상 또는 몰상인 산화티탄등의 광촉매와 무정형 과산화티탄졸과를 용도에 따라 여러가지 조합비율이 되도록 제조하고, 그 제조물을 유기고분자수지등의 기재에 코팅한 후, 건조·고화 및/또는 소결하며, 광촉매를 기재 위에 담지고정한 광촉매체를 제조한다. 또 기재위에 무정형 과산화티탄졸로 되는 제 1 층을 두고, 그 제 1 층 위에 광촉매로 되는 제 2 층을 둔 광촉매체를 제조한다.

본 발명에 의하면 광촉매가 갖는 광촉매 기능을 떨어뜨리지 않고 광촉매를 기재에 담지고정할 수 있으며, 장기간에 걸쳐 사용가능한 광촉매체가 얻어진다.

## 영세서

## 기술분야

본 발명은 우수한 광촉매 기능을 갖는 광촉매 체 및 그 제조방법, 이를 사용한 광촉매 조성물에 관한 것이다.

## 배경기술

반도체에 그 밴드갭(band gap) 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛을 조사하면 산화환원반응이 일어난다. 이와 같은 반도체를 광촉매반도체 또는 단지 광촉매라고 한다.

광촉매는 분말상으로 용액에 현탁시켜 사용하는 경우와, 어느 기재위에 담지한 형태로 사용되는 경우가 있다. 광촉매 활성이라는 견지에서 보면 그 표면적이 크기 때문에 일반적으로 전자쪽이 활성이 좋지만, 실용적인 견지면에서는 그 취급이 용이하기 때문에 전자 보다 후자를 채용하지 않을 수 없는 경우가 많다.

기재 위에 광촉매를 담지시키는 경우에 기재 위에서 광촉매 입자를 고온에서 소결시켜 담지시키는 방법이

채용되고 있다. 또 어느 불소계의 폴리머를 바인더로 사용하여 광촉매를 기재에 담지하는 방법도 제안되어 있다. 예를 들어, 일본국 특개평 4-284851호 공보에는 광촉매입자와 불소계 폴리머와의 혼합물을 적층·압착하는 방법이 개시되어 있고, 일본국 특개평 4-334552호 공보에는 광촉매입자를 불소계 폴리머에 열융착하는 방법이 기재되어 있다. 또 일본국 특개평 7-171408호 공보에는 물유리등의 무기계 및 실리콘계 폴리머등의 유기계로 된 난분해성 결착제를 통하여 광촉매 입자를 기재에 위에 접착시키는 방법 및 기재위에 난분해성 결착제를 제 1 층으로 두고, 상기 제 1 층 위에 난분해성 결착제와 광촉매입자로 된 제 2 층을 둔 광촉매체의 제조법이 기재되어 있다. 또한 일본국 특개평 5-309267호 공보에 광촉매 분말의 담지 고정화재로서 금속산화물졸로부터 생성되는 금속산화물을 사용하는 방법이 기재되어 있고, 금속산화물의 졸은 졸결법으로 채용되는 바와 같이 금속알콕시드, 아세틸아세토네이트, 카르복실레이트등의 금속유기화합물이나, 사염화티탄이 있는 염화물의 알코올용액을 산 또는 알칼리촉매하에 가수분해하여 얻어지는 것으로 기재되어 있다.

#### (발명의개시)

최근에 광촉매를 이용하여 일상의 생활환경에서 일어나는 유해물질, 악취성분, 유분등을 분해·정화하던지 살균하는 시험이 있었고, 광촉매의 적용범위가 급속히 확대되고 있다. 이것에 반하여 그 광촉매기능을 손상되지 않고 광촉매입자를 모든 기재위에 강력하고 또한 장기간에 걸쳐 담지시키는 방법이 요구하고 있다. 특히 광촉매기능이 우수한 산화티탄졸을 광촉매로서 사용하는 경우, 기재로의 바인더기능이 약해지기 때문에 그 부착성에 대한 개량이 특히 요구되고 있다.

그러나, 전기의 종래기술의 방법에서는 접착강도가 충분하지 않고 장기간에 걸쳐 담지할 수 있는 것이 적고, 접착강도를 높여 장기간 담지할 수 있는 것을 만들면, 역으로 광촉매기능이 저하된다는 문제가 있었다. 유기고분자로 되어 있는 기재를 이용하는 경우는 애너테이즈(anatase)형에 비하여 그 광촉매기능이 약하다고 할 수 있는 루틸형의 산화티탄으로도 광촉매반응이 진행되고, 유기고분자 수지 자체의 광화학반응과 함께 장기간 사용함에 따라 열화분해된다.

또 기재로서 유기고분자계 수지를 사용하는 경우에는 실리카졸등에 미리 코팅하는 것을 생각해볼 수 있지만, 실리카졸이 응집·건조과정에서 균열이나 공극이 발생하여 바인더로서의 성능상 문제점이 있었다.

상기 과제를 해결하고자 광촉매입자를 그 광촉매기능을 손상시키지 않고 어느 기재 위에 강력하고 장기간에 걸쳐 담지시키는 방법에 대하여 연구한 결과, 무정형형 과산화티탄졸을 바인더로서 사용하면 뜻밖에도 광촉매입자를 그 광촉매기능을 손상시키지 않고 어느 기재위에 강력하고 장기간에 걸쳐 담지시킬 수 있다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

즉, 본 발명은 광촉매를 기재에 담지 고정화하여 된 광촉매체의 제조방법으로, 산화티탄등의 광촉매와 무정형 과산화티탄졸과를 이용하여 광촉매체를 제조하는 방법, 기재 위에 무정형 과산화티탄졸을 이용하여 제조한 광촉매기능을 갖지 않는 제 1 층을 두고, 그 제 1 층 위에 광촉매와 무정형 과산화티탄졸과를 사용하여 제조한 제 2 층을 둔 광촉매체의 제조방법, 및 이들 방법에 의해 제조된 광촉매체와 그 제조에 사용되는 광촉매조성물에 관한 것이다.

본 발명에서 사용되는 무정형 과산화티탄졸은 예를 들어, 다음과 같이 제조할 수 있다. 사염화티탄  $TiCl_4$ 와 같은 티탄염 수용액에 암모니아수 내지 수산화나트륨과 같은 수산화알칼리를 첨가한다. 수득된 담황미백색의 무정형 수산화티탄  $Ti(OH)_3$ 은 오르토티탄산  $H_2TiO_4$ 이라 칭해지고, 이 수산화티탄을 세정·분리한 후, 과산화수소수로 처리하면 본 발명의 무정형의 과산화티탄액이 얻어진다. 이 무정형 과산화티탄졸은 pH 6.0~7.0, 입경 8~20nm이고, 그 외관은 황색 투명한 액체이며, 상온에서 장기간 보존해도 안전하다. 또 졸농도는 통상 1.40~1.60%로 조정되지만, 필요에 따라 그 농도를 조정할 수 있고, 저농도로 사용하는 경우는 증류수등으로 희석하여 사용한다.

또 이 무정형 과산화티탄졸은 상온에서는 무정형 상태로 아직 애너테이즈형 산화티탄으로는 결정화되지 않고, 밀착성이 우수하고 성막성이 높으며, 균일하게 평평한 박막을 만들 수 있고, 또한 건조피막은 물에 용해되지 않는다는 성질을 가지고 있다.

또한, 무정형의 과산화티탄의 졸을 100℃ 이상에서 가열하면 애너테이즈형 산화티탄졸로 되고, 무정형 과산화티탄졸을 기재에 코팅한 후 건조고정한 것은 250℃ 이상으로 가열하여 애너테이즈형 산화티탄으로 된다.

본 발명에서 사용할 수 있는 광촉매로는  $TiO_2$ , ZnO,  $SrTiO_3$ , CdS, CdO, CaP, InP,  $In_2O_3$ , CaAs,  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $FeO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Bi_2O_3$ , NiO,  $Cu_2O$ , SiC,  $SiO_2$ ,  $MoS_2$ ,  $MoS_3$ , InPb,  $RuO_2$ , CeO<sub>2</sub>등을 들 수 있지만, 이들중에서도 산화티탄이 바람직하고, 산화티탄은 입자상 또는 분말상의 형태로 또는 졸상의 형태로 사용한다. 졸상의 산화티탄, 즉 산화티탄졸은 상기한 바와 같이, 무정형 과산화티탄졸을 100℃ 이상의 온도에서 가열함에 따라 제조될 수 있지만, 산화티탄졸의 성상은 가열온도와 가열시간에 따라 다소 변화하고, 예를 들어 100℃에서 6시간 처리하여 생성되는 애너테이즈형의 산화티탄졸은 pH 7.5~9.5, 입경 8~20nm이고, 그 외관은 황색 현탁액이다.

이 산화티탄졸은 상온에서 장기간 보존해도 안정하지만, 산이나 금속수용액등과 혼합하면 침전이 생기게 되고, Na이온이 존재하면 광촉매활성이나 내산성이 손상되는 경우가 있다. 또 졸농도는 통상 2.70~2.90%로 조정되지만, 필요에 따라 그 농도를 조정하여 사용할 수 있다.

광촉매로는 상기의 산화티탄졸을 사용하는 것이 바람직하지만, 시판되는 「ST-01」(이시하라산업주식회사 제품)나 「ST-31」(이시하라산업주식회사 제품)도 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 기재로는 세라믹, 유리등의 무기재질, 플라스틱, 고무, 나무, 종이등의 유기재질, 및 알루미늄, 동등의 금속재질의 것을 사용할 수 있다. 이들중에서도 특히 아크릴로니트릴수지, 염화비닐수지, 폴리카르보네이트수지, 메틸메타크릴레이트수지(아크릴수지), 폴리에스테르수지, 폴리우레탄수지등을 유기고분자수지재로 적용하면 우수한 효과가 나타난다. 또 그 크기나 형태는 제한되지 않지만, 벌집형, 섬유형, 여과시이트형, 비드형, 말포형이나 이들이 조합된 것도 좋다. 또한 자외선을 통과하는 기재이면

그 내면에 광촉매체를 적용할 수 있고, 또 도장한 물품에도 적용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 광촉매에 의해 분해되지 않는 결합제로는 예를 들어, 전기 일본국 특개평 7-171408호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 물유리, 콜로이드성 실리카, 세멘트등의 무기계 및 불소계 폴리머, 실리콘계 폴리머등의 유기계로 되는 광촉매에 의해 분해되기 어려운 결합제를 의미한다.

본 발명의 광촉매체를 제조하기 위한 조성물을 제조하는데 여러가지 방법이 있다.

우선, 산화티탄 분말을 무정형 과산화티탄졸에 균일하게 현탁시킨 것을 사용하는 방법을 들 수있다. 균일하게 현탁시키기 위하여 기계적으로 교반한 후, 초음파를 사용하는 것이 유리하다.

다음에 전기의 산화티탄졸과 무정형 과산화티탄졸과를 혼합하여 혼합 졸을 제조한다. 양자의 혼합 비율은 본 발명의 광촉매체가 적용되는 제품부위나 기계의 사용조건에 따라 결정되지만, 이 때 그 혼합졸을 사용하여 제조된 광촉매체의 기재에의 부착성, 막형성성, 내식성, 장식성등이 고려된다. 그리고, 개략적으로 다음 3가지로 구분될 수 있다.

①사람이 접촉 또는 그 가능성이 높고, 시각적으로도 장식성을 필요로 하는 예를 들어, 내장타일, 위생도기, 각종 유니트제품, 식기, 건축내외장재, 자동차내장재등

②사람이 접촉하지는 않지만, 시각적으로 장식성을 필요로 하는 예를 들어, 조명기구, 지하철, 도로, 터널, 토목자재, 전기기구 외장패널등

③통상적으로 사람이 접촉 또는 볼수 없고 광촉매기능에 의해 유기물을 분해하는 기능이나 반도체 금속자재가 갖는 성질을 이용하는 정화조, 각종 배수처리장치, 탕비기, 욕실보일러, 공기조절기, 레인지후드내부, 그외 다른 기기내에 조립된 부재등.

그리고, 상기의 구분①에는 산화티탄졸과 무정형 과산화티탄졸과의 함량을 기준으로 산화티탄졸을 30중량% 이하의 비율로 혼합한 혼합졸을 사용하여 막을 형성한 광촉매체가 바람직하고, 이것을 사용한 제품은 일상생활에서의 살균이나 오염방지, 잔류 악취분해에는 충분하며, 막표면은 단단하여 소제등으로 마모나 잡물이 부착되지 않고 접촉에 의해 지문등도 묻지않는 것으로 판명되었다.

또 상기 구분②에 속하는 예를 들어 정화조에서는 최종 배수처리수의 잔류유기물(BOD)값을 줄이기 위하여, 사용되는 광촉매체로서 요구되는 가장 중요한 성능은 높은 광촉매활성으로 이를 위해서는 산화티탄졸과 무정형 과산화티탄졸과의 함량을 기준으로 산화티탄졸을 70중량% 이상의 비율로 혼합한 혼합졸을 사용하여 막을 형성한 광촉매체가 가장 적당한 것으로 판명되었다. 이 광촉매체는 장식성이 나쁘지만, 이 구분의 것은 사람이 통상 접촉하거나 보지않는 것이고, 또 다소 잔류물이 부착된다는 문제점도 정기적으로 제거·청소하여 해결할 수 있는 것으로 판명되었다.

또한, 상기 구분③에는 산화티탄졸과 무정형 과산화티탄졸과의 함량을 기준으로 산화티탄졸을 20~80중량%의 비율로 혼합한 혼합졸을 사용하여 막을 형성한 광촉매체가 적용될 수 있는 것으로 판명되었다. 이 광촉매체는 경도, 잡물 부착성, 광촉매활성등에 있어서, 전기 두가지의 중간 성질을 나타낸다.

기재에 산화티탄졸, 무정형 과산화티탄졸, 혼합 졸등을 도포하던지, 칠하던지하여 코팅하는데에는, 예를 들어 침지, 칠스프레이, 도포등 공지의 방법이 이용될 수 있다. 코팅시에는 여러번 반복해서 도포하면 좋다.

전기와 같이하여 도포 또는 칠하던지 하여 코팅한 후, 건조시키고 고화시켜 본 발명의 광촉매체를 얻을 수 있지만, 200~400℃ 전후로 소결시켜 고화당지시킬 수도 있다. 또 산화티탄의 광촉매기능은 나트륨이온에 의해 저하되기 때문에 기재로서 광촉매에 의해 분해되기 쉽고, 유기고분자 수지를 사용하는 경우는 코팅에 앞서 수산화나트륨용액등 나트륨이온을 함유하는 물질로 수지표면을 깨끗하게 하여 나트륨원을 존재시켜 두는 것이 유리하다.

또한, 무정형 과산화티탄졸을 제 1 층으로 사용하는 경우, 250℃ 이상으로 가열하면 애너테이즈형 산화티탄 결정으로 되고 광촉매기능이 생기기 때문에 이 보다 낮은 온도, 예를 들어 80℃ 이하로 건조고화시킨다. 또, 이 경우에 상기와 같은 이유때문에 과산화티탄졸에 나트륨이온을 첨가해 둘 수도 있다.

성형전에 광촉매와 함께 자발형 자외선방사재 또는 촉광형 자외선방사재의 소재로 된 입자 또는 이들의 방사재를 혼입한 입자를 혼합해 둘 수있다.

자발형 자외선방사재(자발형 발광세라믹)는 그 내부의 에너지를 소비하여 스스로 발광하는 것으로, 라듐이나 프로메튬의 방사붕괴를 이용하고 있으며, 그 발광은 자외선영역내에 있다. 또한, 실제로 이와 같은 성분을 포함하는 암석의 정제분말을 경화시킨 것을 재차 분쇄한 분쇄입자를 이용한다.

촉광형 자외선방사재(촉광형 발광세라믹)는 외부의 에너지가 도입되어 그 일부가 방출되면서 발광하는 것으로, 그 발광은 자외선영역내에 있다.

「루미노바」(상품명: 주식회사 네모토특수화학), 「케프러스」(상품명: 주식회사 넥스트 아이)가 시판되고 있다. 이들은 고순도의 알루미늄, 탄산스트론튬, 유로퓸, 디스프로슘등의 성분을 포함하는 스트론튬알루미네이트( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )를 주성분으로 하는 것이다. 흡수스펙트럼의 최대점은 360nm이고, 입경은 20~50 $\mu\text{m}$ 이다. 그러나, 분쇄전의 파쇄된 상태의 것을 그대로 파쇄입자로 사용할 수 있다.

또한 이들 시판품 중에서 습기를 흡수하면 성능이 상당히 저하되버리는 것인 경우는 미리 유리, 또는 폴리카르보네이트와 같은 투명한 유기고분자수지중에 봉입하여 사용할 수 있고, 기재중에 혼입한 것이나 기재수지에 밀착시켜 사용할 수는 있다.

이와 같은 자발형 발광세라믹이나 촉광형 발광세라믹 입자 또는 이들 세라믹 미립자를 혼입하여 성형한 입자(이하, 혼입입자라 한다)를 광촉매에 혼합하여 광촉매체를 조제하면 광촉매체에 대한 자외선 조사가 중단되어도 자발형 발광세라믹 입자에서 방사되는 자외선, 또는 촉광형 발광세라믹 입자가 그때까지 축적했던 에너지를 소비하여 발생되는 자외선에 의해 광촉매체의 광촉매반도체가 여기되고 광촉매기능이 지속

된다. 또 자발형 발광세라믹이나 촉광형 발광세라믹 입자는 통상 녹색, 청색 또는 오렌지색의 가시광선도 발산하기 때문에 이것을 이용하여 장식이나 어두운 곳에서의 안내에 사용할 수 있다.

또 광촉매반도체는 그 조성을 조정(무기안료나 금속의 첨가)하던지 제조과정에서의 열처리를 조정함에 따라 촉매기능을 발휘하는데 필요한 자외선 파장(흡수대), 즉 여기파장을 발광할 수 있다. 예를 들어  $TiO_2$ 에  $CrO_3$ 를 소량 첨가하면 긴파장쪽으로 흡수대가 변위한다. 이에 따라 광촉매촉을 자발형 자외선방사재 또는 촉광형 자외선방사재의 발광 스펙트럼 특성에 부합될 수 있고, 공급되는 자외선 파장에 부합된 광촉매반도체를 선택할 수 있다.

한편, 이와 반대로 자발형 자외선방사재 또는 촉광형 자외선방사재의 발광 스펙트럼 특성을 광촉매반도체의 여기파장과 부합되게 할 수 있다. 예를 들어, 산화티탄의 여기파장은 180~400nm이지만, 이것에 알맞은 촉광형 자외선방사재로 현재 시판되고 있는 것은 없다.

시판되고 있는 장시간 잔광이 있는 촉광세라믹은 네모토특수화학 주식회사의 「N모광」이 있고, 잔광시간은 1,000분을 넘는 것도 있다. 이것은 탄산스트론튬이나 탄산칼슘을 주원료로서 알루미늄을 첨가하고, 또한 활성제로서 유로퓸이나 디스프로슘을 첨가한 후, 거기에 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 카드뮴, 테르븀, 홀뮴, 에르븀, 톨륨, 이테르븀, 루테튬, 망간, 주석, 비스무트중 어느 원소와 플럭스(flux)로서 붕산을 첨가하고 1,300℃로 가열처리하여 장기간 잔광을 갖는 촉광세라믹이 만들어 진다. 이 혼합제법으로 가장 짧은 파장에서도 440nm를 피이크로 하는 청색 발광체가 얻어진다.

이것을 산화티탄의 여기파장인 400nm 이하의 발광파장으로 하기 위하여, 전술한 「N모광」의 360nm를 피이크로 하는 흡수파장과, 440nm를 피이크로 하는 발광파장을 가깝게 하기 위해 첨가금속원소를 첨가하든지, 또는 스트론튬이나 칼륨, 붕산등 광물이 갖는 원래의 인광파장 특성인 450nm 전후의 청색발광에 의해 440nm 이하의 발광파장이 발생되지 않게 하면 인광색은 발광하지 않지만 스트론튬등 보다는 파장이 더 짧고 발색하지 않는 400nm 이하의 발광파장을 갖는 광물원소를 정제하고 조합가공하여 촉광형 자외선방사재를 개발할 수 있다.

광촉매반도체는 단위입자의 표면에만 미리 담지시켜 둔 경우와, 단위입자에 자발형 발광세라믹이나 촉광세라믹 입자 또는 혼입입자를 혼합하여 성형품으로 한후, 전체 표면에 담지시킨 경우가 있다. 전자 쪽이 자발형 발광세라믹이나 촉광형 세라믹 입자 또는 혼입입자의 표면에 광촉매반도체가 거의 부착되지 않고, 이들 입자에서 방사되는 자외선 양이 많아지게 된다. 또 촉광형 발광 세라믹입자인 경우는 외부로부터의 자외선을 효과적으로 흡수할 수 있다.

제조과정에서 광촉매체에 광촉매기능 보조첨가금속(Pt, Ag, Rh, RuO<sub>4</sub>, Nb, Cu, Sn, NiO등)을 첨가할 수 있다. 이들은 광촉매반응을 촉진보완하는 것으로 널리 알려져 있다.

(실시형태)

이하에 참고예 및 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들 예시에 한정되는 것은 아니다.

(참고예 1)(무정형 과산화티탄졸의 제조)

사염화티탄  $TiCl_4$ 의 50%용액(스미토모시텍스주식회사)을 증류수에 70배 희석한 것과, 수산화암모늄  $NH_4OH$ 의 25%용액(다카스키제약주식회사)을 증류수에 10배 희석한 것과를 용량비 7 : 1로 혼합하여 중화반응을 한다. 중화반응후 pH를 6.5~6.8로 조정하고 잠시 방치한 후 상청액을 버린다. 잔존  $Ti(OH)_4$ 의 겔양에 약 4배의 증류수를 첨가하고 충분히 교반한 후 방치한다. 질산은으로 체크하고 상청액중의 염소이온이 검출되지 않게 될 때까지 반복하여 수세하고, 최종적으로 상청액을 버려 겔만 남긴다. 경우에 따라 원심분리에 의해 탈수처리를 할 수 있다. 이 담청미백색의  $Ti(OH)_4$  3,600ml에 35% 과산화수소수 210ml를 30분 마다 2회로 나누어 첨가하고, 약 5℃에서 하루밤 동안 교반하면 황색 투명한 무정형 과산화티탄졸이 약 2,500ml 수득된다.

또한 상기의 공정에서 발열을 억제하지 않으면 메타티탄산등의 물에 불용인 물질이 석출될 가능성이 있기 때문에 전 공정은 발열을 억제하는 것이 바람직하다.

(참고예 2)(무정형 과산화티탄졸로부터 산화티탄졸의 제조)

상기 무정형 과산화티탄졸을 100℃에서 가열하면 3시간 정도 경과후에 애너테이즈형 산화티탄이 생기고, 6시간 정도 가열하면 애너테이즈형 산화티탄졸이 얻어진다. 또 100℃에서 8시간 가열하면 약간 담황색의 현탁형광을 띠고, 동속하면 황색불투명한 것이 얻어지며, 100℃에서 16시간 가열하면 극담황색인 것이 얻어지지만 이들은 상기 100℃에서 6시간 가열한 것에 비하여 건조밀착도가 다소 떨어진다.

이 산화티탄졸은 무정형 과산화티탄에 비하여 점성이 떨어지기 때문에 침지하기 쉽도록 2.5중량%까지 농축하여 사용한다.

(실시예 1)

무정형 과산화티탄졸과 산화티탄졸과의 혼합비에 의한 유기물질의 분해시험을 다음과 같이 하였다. 기판에는 가로 세로 150 x 220mm, 두께 4mm인 케라미트 장식판(주식회사 클레이반 세라믹)을 사용하였다. 이 기판에 여러 혼합비율로 혼합한 혼합졸을 두께 약 2μm로 스프레이법으로 코팅하고, 상온에서 70℃로 건조한 후, 약 400℃에서 30분 동안 소결하여 기판 위에 광촉매를 담지한 5가지의 광촉매체를 얻었다. 이들 시험용 광촉매체를 시험용기중에 넣고, 이어서 용기내에 파분해 유기물질의 착색용액을 깊이 1cm가 되도록 주입하였다. 이 착색용액은 모노아조 레드의 수성분산체(착색 액상물)인 플럭스 레드 PM-R(스미카칼라 주식회사)을 30배 희석한 것이다. 이어서 용기내의 착색용액이 증발하는 것을 방지하기 위하여 용기에 플로트글라스(파장 300nm 이하를 컷)로 막았다. 그 시험용기의 위쪽 5cm, 기판에서 9.5cm 되는 곳에 자외선방사기(20w의 블루칼라 형광관)를 13cm 간격을 두고 2개 설치하고 각종 광촉매체에 조사하여 착색용액



의 색이 없어진 시점을 유기물의 분해가 종료된 것으로 하였다. 그 결과는 이하와 같다.

기판에 산화티탄졸 100%인 것을 사용한 것은 시험 개시로부터 72시간 후에 색이 없어지고, 유기물질의 분해능, 즉 광촉매기능이 우수한 반면 분해잔류물이 많았다. 한편, 무정형 과산화티탄졸 100%인 것은 150시간 후에 색이 없어지고, 유기물질의 분해능, 즉 광촉매기능으로서는 상기 산화티탄졸 100%를 사용한 것에 비해서는 떨어지지만 부착성·막형성·내식성·장식성에 있어서는 우수하였다. 또 무정형 과산화티탄졸과 산화티탄졸과의 혼합비 1 : 3인 것은 78시간 후에, 혼합비 1 : 1인 것은 102시간 후에, 혼합비 3 : 1인 것은 120시간 후에 각각 색이 없어졌다. 그리고 이상의 실험에서 광촉매기능은 부착성·막형성·내식성·장식성에 있어서 반비례되는 것으로 판명되었다. 이들로부터 본 발명에 의하면 혼합 비율을 변경함에 따라 여러가지 용도(제품적용단위, 사용조건)에 사용할 수 있는 것으로 판명되었다.

#### (실시예 2)

기재로서 마크릴수지판과 메타크릴수지판을 사용하였다. 이들 수지판을 80℃의 2% 수산화나트륨용액에 30분 동안 침지하고, 수세한 후 건조하였다. 이 수지판에 제 1 층으로서 참고예 1에서 제조된 과산화티탄졸에 계면활성제를 0.5% 첨가한 것을 3~4회 디핑하여 도포하였다. 건조는 70℃에서 10분 동안 하였다.

제 2 층에 실시예 1과 같이 무정형 과산화티탄졸과 산화티탄졸을 배합비율로 배합한 5가지 혼합물을 3~4회 디핑하여 도포하였다. 건조·고화는 마크릴수지판인 경우 120℃에서 3분 동안, 메타크릴수지판인 경우는 건조기의 온도가 119℃로 상승하면 종료하였다. 광촉매기능은 실시예 1과 같은 결과로 되었지만, 수지판에로의 부착력 및 광촉매에 의한 수지판의 난분해등에 있어서는 제 1 층을 두는 편이 현저하게 우수하였다.

#### (실시예 3)

기재로서 흡수성이 큰 시판되는 타일을 사용하였다. 우선 중성세제로 세정하고 건조한 후, 표면활성제를 도포한 것을 사용하였다. 광촉매 조성물로는 종량비로 참고예 1에서 제조된 과산화티탄졸(pH 6.4) 50부에 산화티탄분말 「ST-01」(이시하라산업주식회사) 1부를 첨가하여 약 15분 동안 기계적으로 교반을 한후, 퍼코(flocs)가 만들어지지 않도록 초음파를 사용하여 교반한 것을 사용하였다. 매초 0.3~0.5cm의 속도로 디핑하고, 30℃에서 하루밤 동안 건조하였다. 이것을 400℃에서 30분 동안 소성하여 광촉매체를 제조하였다. 이 광촉매체는 장기간에 걸쳐 견고하게 타일표면에 접착되었다.

한편, 산화티탄분말을 증류수에 분산시킨 것을 사용하여 상기 타일에 코팅한바, 부착이 잘 되지 않았다.

#### (실시예 4)

탈지·표면활성제처리를 한 플로트글라스 표면에 글라스비드의 현탁액을 스프레이건으로 여러번 코팅하였다. 이것을 40℃에서 건조한 후, 700℃에서 30분 동안 소성하였다. 이 플로트글라스에 글라스비드를 고정한 것에 실시예 3에서 사용한 광촉매조성물을 코팅하여 건조한 후, 400℃에서 30분 동안 소성하여 광촉매체를 제조하였다. 이 광촉매체는 플로트글라스에 고정된 글라스비드에 장기간에 걸쳐 견고하게 접착되었다.

#### (실시예 5)

무정형 과산화티탄졸에 촉광형 자외선방사재 「케플러스」(상품명; 주식회사 넥스트 마이)를 졸종의 과산화티탄에 대해 25중량%의 비율로 혼합 교반하고, 기재로서의 케라미트 장식판에 칠하고 상온에서 건조하고, 400℃에서 30분 동안 소성처리하고 냉각한 후, 상기 방사재의 말광파장으로 그 여기파장을 제조한 산화티탄졸을 1μm 두께가 되도록 칠하고 건조한 후, 40℃에서 30분 동안 소성하였다. 얻어진 광촉매체는 광촉매체에 대하여 자외선 방사가 중단되어도 자외선방사재가 방사하는 자외선에 의해 광촉매작용을 지속하였다.

#### (산업상이용분야)

본 발명에 의하면 광촉매가 갖는 광촉매기능을 저하시키지 않고 광촉매를 기재에 담지고정할 수 있으며, 장기간에 걸쳐 사용가능한 광촉매체를 제공할 수 있기 때문에 본 발명의 광촉매체는 내외장단일, 위생도기, 공기조절기, 욕실보일러등의 건축용 내외부재, 조명기구등의 각종 전기기구류의 외장패널, 자동차 내장재, 지하철·터널의 내벽, 정화조등에 사용할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

광촉매를 기재에 담지고정하여 되는 광촉매체의 제조방법에 있어서, 광촉매와 무정형 과산화티탄졸과를 사용한 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

##### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 광촉매로서 산화티탄입자 또는 산화티탄분말을 사용하는 것을 특징으로하는 광촉매체의 제조방법.

##### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 광촉매로서 산화티탄졸을 사용하는 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

##### 청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 산화티탄졸과 무정형 과산화티탄졸과의 합량을 기준으로 산화티탄졸을 30중량% 이하의 비율로 혼합한 혼합졸을 사용하는 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 산화티탄졸과 무정형 과산화티탄졸과의 합량을 기준으로 산화티탄졸을 20~80중량%의 비율로 혼합한 혼합졸을 사용하는 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 6

청구항 3에 있어서, 상기 산화티탄졸과 무정형 과산화티탄졸과의 합량을 기준으로 산화티탄졸을 70중량% 이상의 비율로 혼합한 혼합졸을 사용하는 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 7

기재 위에 광촉매에 의해 분해되지 않는 결합제로 되는 제 1 층을 두고, 상기 제 1 층 위에 광촉매와 무정형 과산화티탄졸과를 사용하여 제조된 제 2 층을 두는 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 8

기재 위에 무정형 과산화티탄졸을 사용하여 제조된 광촉매기능을 갖지 않는 제 1 층을 두고, 상기 제 1 층 위에 광촉매와 무정형 과산화티탄졸과를 사용하여 제조된 제 2 층을 두는 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 9

청구항 7 또는 8항에 있어서, 상기 제 2 층이 광촉매로서의 산화티탄입자 또는 산화티탄분말과 무정형 과산화티탄졸과를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 10

청구항 7 또는 8항에 있어서, 상기 제 2 층이 광촉매로서 청구항 3 내지 청구항 6중 어느 한 항에 기재된 혼합졸을 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 제 2 층이 산화티탄졸을 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 12

청구항 3 내지 청구항 6, 청구항 10 내지 청구항 11중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화티탄졸이 무정형 과산화티탄졸의 100℃ 이상의 가열처리에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재 표면 및/또는 상기 제 1 층에 나트륨이온을 존재시키는 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13중 어느 한 항에 있어서, 상기 광촉매입자와 함께 자발형 자외선방사재 또는 촉광형 자외선방사재의 소재로 되는 입자, 또는 이들의 방사재를 혼합한 입자를 사용한 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 15

청구항 14에 있어서, 자발형 자외선방사재 또는 촉광형 자외선방사재가 사용되는 광촉매의 여기파장의 발광파장 또는 촉광파장을 갖는 것을 특징으로 하는 광촉매체의 제조방법.

#### 청구항 16

청구항 1 내지 청구항 15중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 광촉매체.

#### 청구항 17

청구항 16에 있어서, 기재가 유기고분자수지로 되는 것을 특징으로 하는 광촉매체.

#### 청구항 18

산화티탄입자 또는 산화티탄분말과 무정형 과산화티탄졸과를 함유하여 되는 것을 특징으로 하는 광촉매조성물.

#### 청구항 19

산화티탄졸과 무정형 과산화티탄졸과를 함유하여 되는 것을 특징으로 하는 광촉매조성물.